

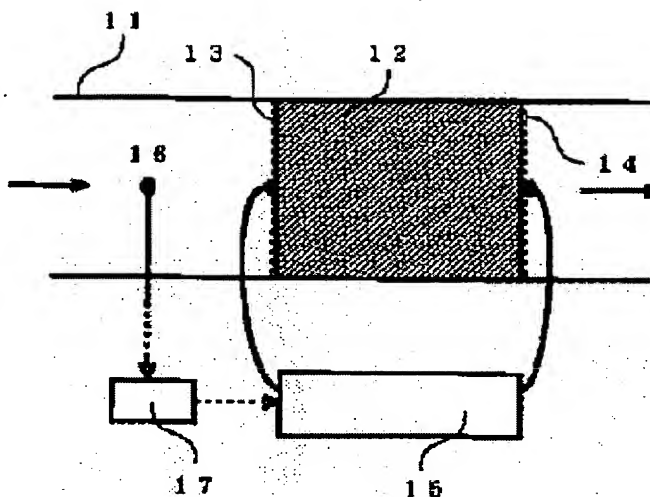
# NOX EMISSION CONTROL METHOD AND DEVICE

Patent number: JP2001164927  
Publication date: 2001-06-19  
Inventor: ITO YOSHIHIKO; UEDA MATSUE  
Applicant: TOYOTA CENTRAL RES & DEV  
Classification:  
- international: F01N3/08; B01D53/94; B01J23/58; F01N3/10  
- european:  
Application number: JP19990355145 19991214  
Priority number(s): JP19990355145 19991214

[Report a data error here](#)

## Abstract of JP2001164927

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide an exhaust emission control method and device with efficiency to perform effective emission control of NOX in exhaust gas and prevent incurring of an energy loss. **SOLUTION:** When an exhaust gas temperature is below the working temperature of an NOX absorbing reduction type catalyst 12, a high voltage is applied between electrodes 13 and 14 and discharged by a signal from a control device 17 based on a signal from a temperature sensor 16, and a plasma state occurs. The generated plasma is brought into contact with the surface of a base component and/or a precious metal carried by an absorbing reduction type catalyst 12. In a lean state, an NOX is adsorbed and in a rich state, NOX is reduced. Further, when an exhaust gas temperature from an internal combustion engine exceeds the working temperature of the NOX absorbing reduction type catalyst 12, a voltage is not applied between the electrodes 13 and 14, the generation of discharge and plasma is stopped, and exhaust emission control treatment under the presence of HC is performed by the NOX absorbing reduction type catalyst 12.



**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-164927

(P2001-164927A)

(43)公開日 平成13年6月19日(2001.6.19)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード <sup>8</sup> (参考)
F 0 1 N 3/08		F 0 1 N 3/08	C 3 G 0 9 1
			A 4 D 0 4 8
B 0 1 D 53/94		B 0 1 J 23/58	A 4 G 0 6 9
B 0 1 J 23/58		F 0 1 N 3/10	A
F 0 1 N 3/10		3/20	D
審査請求 未請求 請求項の数10 OL (全 9 頁) 最終頁に続く			

(21)出願番号 特願平11-355145

(22)出願日 平成11年12月14日(1999.12.14)

(71)出願人 000003609

株式会社豊田中央研究所

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番  
地の1

(72)発明者 伊藤 由彦

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番  
地の1 株式会社豊田中央研究所内

(72)発明者 上田 松栄

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番  
地の1 株式会社豊田中央研究所内

(74)代理人 100110490

弁理士 加藤 公清

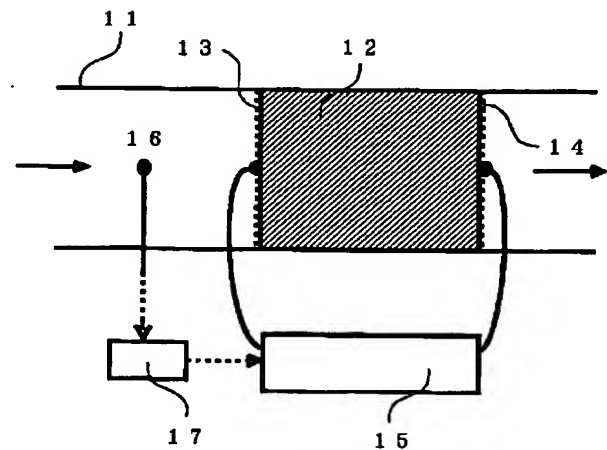
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 NO<sub>x</sub>浄化方法及びその装置

(57)【要約】 (修正有)

【課題】 排気ガス中のNO<sub>x</sub>を効果的に浄化するとともに、エネルギーの損失をもたらすことのない効率的な排気ガス浄化方法及びその装置を提供する。

【解決手段】 排気ガス温度がNO<sub>x</sub>吸蔵還元型触媒12の作用温度未満であるときには、温度センサー16からの信号に基づく制御装置17からの信号により、電極13、14間に高圧電圧を印加して放電し、プラズマ状態を発生し、発生したプラズマが、NO<sub>x</sub>吸蔵還元型触媒12に担持された塩基成分及び／又は貴金属の表面と接触するようにして、リーンの状態ではNO<sub>x</sub>を吸着させ、リッチの状態ではNO<sub>x</sub>を還元させるようにし、また、内燃機関からの排気ガス温度が、NO<sub>x</sub>吸蔵還元型触媒12の作用温度以上であるときには、電極13、14間には電圧を印加せず、放電、プラズマの発生は停止し、NO<sub>x</sub>吸蔵還元型触媒12によるHC存在下での排気ガスの浄化処理を行う。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 内燃機関からの排気ガスを $\text{NO}_x$  吸蔵還元型触媒を用いて浄化する排気ガス浄化方法において、  
A. 内燃機関からの排気ガスの温度が、 $\text{NO}_x$  吸蔵還元型触媒の作用温度未満であるときには、内燃機関からの排気ガスがリーンの状態では還元剤導入装置から導入された還元剤の存在下に、また、リッチの状態では含有の還元剤の存在下に、 $\text{NO}_x$  吸蔵還元型触媒及び／又は $\text{NO}_x$  吸蔵還元型触媒の排気ガス上流側に設けられたプラズマ発生装置において放電させ、プラズマを発生させることにより、 $\text{NO}_x$  吸蔵還元型触媒に担持された $\text{NO}_x$  吸蔵成分としての塩基成分及び／又は貴金属の表面近くにプラズマが存在するようにし、リーンの状態では $\text{NO}_x$  吸蔵還元型触媒に $\text{NO}_x$  を吸着させ、リッチの状態では $\text{NO}_x$  吸蔵還元型触媒により $\text{NO}_x$  を還元させるようにし、

B. 内燃機関からの排気ガスの温度が、 $\text{NO}_x$  吸蔵還元型触媒の作用温度以上であるときには、該プラズマ発生装置での放電、プラズマの発生を停止し、 $\text{NO}_x$  吸蔵還元型触媒により、内燃機関からの排気ガスがリーンの状態では、導入された還元剤の存在下で $\text{NO}_x$  を還元させ、また、リッチの状態では、含有の還元剤の存在下で $\text{NO}_x$  を還元させる、ことを特徴とする排気ガス浄化方法。

【請求項2】 前記塩基成分が、リチウム、カリウム、ナトリウム、セシウムからなるアルカリ金属、カルシウム、マグネシウム、バリウム、ストロンチウムからなるアルカリ土類金属、ランタン、イットリウム、セリウムからなる希土類元素から選ばれた少なくとも一つであり、前記貴金属が、白金、パラジウム、ロジウム、イリジウム、ルテニウムから選ばれた少なくとも一つである請求項1に記載の排気ガス浄化方法。

【請求項3】 前記放電が、コロナ放電手段、パルスストリーマ放電手段、充填層バリア放電手段、無声放電手段、沿面放電手段等の放電手段により生じられたものである請求項1又は2に記載の排気ガス浄化方法。

【請求項4】 前記放電が、排気ガス温度を測定する温度センサーからの信号によって制御される請求項1～3のいずれかに記載の排気ガス浄化方法。

【請求項5】 前記還元剤が、内燃機関の気筒及び／又はプラズマ発生装置の排気ガス上流側において導入される請求項1～4のいずれかに記載の排気ガス浄化方法。

【請求項6】 内燃機関からの排気ガスを $\text{NO}_x$  吸蔵還元型触媒を用いて浄化する排気ガス浄化装置において、内燃機関からの排気管内に設けられた $\text{NO}_x$  吸蔵還元型触媒と、 $\text{NO}_x$  吸蔵還元型触媒及び／又は $\text{NO}_x$  吸蔵還元型触媒の排気ガス上流側に設けられたプラズマ発生装置と、プラズマ発生装置の排気ガス上流側及び／又は $\text{NO}_x$  吸蔵還元型触媒内部及び／又は $\text{NO}_x$  吸蔵還元型触媒下流側に設けられた排気ガス温度を測定する温度セン

サーと、還元剤導入装置と、温度センサーからの信号に基づいてプラズマ発生装置を制御する制御装置を有し、  
A. 内燃機関からの排気ガスの温度が、 $\text{NO}_x$  吸蔵還元型触媒の作用温度未満であるときには、内燃機関からの排気ガスがリーンの状態では還元剤導入装置から導入された還元剤の存在下に、また、リッチの状態では含有の還元剤の存在下に、 $\text{NO}_x$  吸蔵還元型触媒及び／又は $\text{NO}_x$  吸蔵還元型触媒の排気ガス上流側に設けられたプラズマ発生装置において放電させ、プラズマを発生させることにより、 $\text{NO}_x$  吸蔵還元型触媒に担持された $\text{NO}_x$  吸蔵成分としての塩基成分及び／又は貴金属の表面近くにプラズマが存在するようにし、リーンの状態では $\text{NO}_x$  吸蔵還元型触媒に $\text{NO}_x$  を吸着させ、リッチの状態では $\text{NO}_x$  吸蔵還元型触媒により $\text{NO}_x$  を還元させるようにし、

B. 内燃機関からの排気ガスの温度が、 $\text{NO}_x$  吸蔵還元型触媒の作用温度以上であるときには、該プラズマ発生装置での放電、プラズマの発生を停止し、 $\text{NO}_x$  吸蔵還元型触媒により、内燃機関からの排気ガスがリーンの状態では、導入された還元剤の存在下で $\text{NO}_x$  を還元させ、また、リッチの状態では含有の還元剤の存在下で $\text{NO}_x$  を還元させる、ことを特徴とする排気ガス浄化装置。

【請求項7】 前記塩基成分が、リチウム、カリウム、ナトリウム、セシウムからなるアルカリ金属、カルシウム、マグネシウム、バリウム、ストロンチウムからなるアルカリ土類金属、ランタン、イットリウム、セリウムからなる希土類元素から選ばれた少なくとも一つであり、前記貴金属が、白金、パラジウム、ロジウム、イリジウム、ルテニウムから選ばれた少なくとも一つである請求項6に記載の排気ガス浄化装置。

【請求項8】 前記放電が、コロナ放電手段、パルスストリーマ放電手段、充填層バリア放電手段、無声放電手段、沿面放電手段等の放電手段により発生されたものである請求項6又は7に記載の排気ガス浄化装置。

【請求項9】 前記プラズマの発生が、排気ガス温度を測定する温度センサーからの信号によって制御される請求項6～8のいずれかに記載の排気ガス浄化装置。

【請求項10】 前記還元剤導入装置が、内燃機関の気筒及び／又はプラズマ発生装置の排気ガス上流側に還元剤を導入するように構成されている請求項6～9のいずれかに記載の排気ガス浄化装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、自動車等の内燃機関からの排気ガスを浄化する方法及びその装置に関する。特に、内燃機関からの排気ガス中の $\text{NO}_x$  をより効果的に浄化する方法及びその装置に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、自動車などの内燃機関からの排気

ガスを浄化する技術としては、三元触媒を用いてストイキ近傍で $\text{NO}_x$ を還元除去する方法が一般的である。また、排気ガスを浄化する触媒間に電位をかけてプラズマを発生させるとともに、還元剤を添加して $\text{NO}_x$ を浄化する方法が知られている（特開平6-10651号公報）。また、アルカリ金属等の $\text{NO}_x$ 吸着成分を加えた白金担持触媒に、リーン状態（酸素過剰状態）で $\text{NO}_x$ を吸着させ、ストイキ乃至はリッチ状態で吸着した $\text{NO}_x$ を還元することにより、 $\text{NO}_x$ を浄化する方法も知られている（国際公開WO 93/7363）。

#### 【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記の三元触媒を使用した $\text{NO}_x$ の還元浄化処理方法は、排気ガス温度が比較的低温となる運転領域においては、触媒の活性が十分でなく、 $\text{NO}_x$ の還元浄化処理が不十分であるという状況であり、また、上記触媒間に電位をかけてプラズマを発生させる構成では、排気ガス中の $\text{NO}_x$ の還元浄化処理が不十分であるばかりか、触媒が作用する温度であるか否かに関係なく常時プラズマを発生させているため、触媒が作用する温度でのプラズマ発生に伴うエネルギーの損失をもたらすという状況である。また、上記のアルカリ金属等の $\text{NO}_x$ 吸着成分を加えた白金担持触媒を使用する方法においては、吸着 $\text{NO}_x$ の分解には高温かつリッチ条件が必須であるため、ディーゼルエンジンのように、排気ガスが低温で常にリーン状態であり高温かつリッチ状態にできない場合には、 $\text{NO}_x$ の浄化率があまり高くないのが現状である。

【0004】そこで、本発明は、上記のような状況に鑑みてなされたものであって、その目的とするところは、ディーゼルエンジン、リーンバーンエンジン等の希薄燃焼型エンジンのような内燃機関からの排気ガス、特に、排気ガス中の $\text{NO}_x$ を効果的に浄化するとともに、エネルギーの損失をもたらすことのない効率的な排気ガス浄化方法及びその装置を提供することである。

#### 【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、 $\text{NO}_x$ 吸蔵還元型触媒の表面近くで還元剤（HC）の存在下プラズマを発生させることにより、 $\text{NO}_x$ 吸蔵還元型触媒の表面近くにプラズマを存在させるようにすることにより、リーン状態では、排気ガス中の $\text{NO}_x$ は、還元剤（HC）の存在下で $\text{NO}_2$ に酸化されて吸着が促進され、また、リッチ状態では、排気ガス中の還元剤等がラジカル、イオン化されて活性化し、 $\text{NO}_x$ の還元が促進されることを見だし、本発明を完成したものである。

【0006】即ち、本発明に係る排気ガス浄化方法は、「内燃機関からの排気ガスを $\text{NO}_x$ 吸蔵還元型触媒を用いて浄化する排気ガス浄化方法において、  
A. 内燃機関からの排気ガスの温度が、 $\text{NO}_x$ 吸蔵還元型触媒の作用温度未満であるときには、内燃機関からの排気ガスがリーンの状態では還元剤導入装置から導入さ

れた還元剤の存在下に、また、リッチの状態では含有の還元剤の存在下に、 $\text{NO}_x$ 吸蔵還元型触媒及び／又は $\text{NO}_x$ 吸蔵還元型触媒の排気ガス上流側に設けられたプラズマ発生装置において放電させ、プラズマを発生させることにより、 $\text{NO}_x$ 吸蔵還元型触媒に担持された $\text{NO}_x$ 吸蔵成分としての塩基成分及び／又は貴金属の表面近くにプラズマが存在するようにし、リーンの状態では $\text{NO}_x$ 吸蔵還元型触媒に $\text{NO}_x$ を吸着させ、リッチの状態では $\text{NO}_x$ 吸蔵還元型触媒により $\text{NO}_x$ を還元させるようにし、

B. 内燃機関からの排気ガスの温度が、 $\text{NO}_x$ 吸蔵還元型触媒の作用温度以上であるときには、該プラズマ発生装置での放電、プラズマの発生を停止し、 $\text{NO}_x$ 吸蔵還元型触媒により、内燃機関からの排気ガスがリーンの状態では、導入された還元剤の存在下で $\text{NO}_x$ を還元させ、また、リッチの状態では含有の存在する還元剤の存在下で $\text{NO}_x$ を還元させる、ことを特徴とする排気ガス浄化方法。」（請求項1）を要旨（発明を特定する事項）とすることにより上記の目的を達成するものである。

【0007】また、本発明に係る排気ガス浄化装置は、「内燃機関からの排気ガスを $\text{NO}_x$ 吸蔵還元型触媒を用いて浄化する排気ガス浄化装置において、内燃機関からの排気管内に設けられた $\text{NO}_x$ 吸蔵還元型触媒と、 $\text{NO}_x$ 吸蔵還元型触媒及び／又は $\text{NO}_x$ 吸蔵還元型触媒の排気ガス上流側に設けられたプラズマ発生装置と、プラズマ発生装置の排気ガス上流側及び／又は $\text{NO}_x$ 吸蔵還元型触媒内部及び／又は $\text{NO}_x$ 吸蔵還元型触媒下流側に設けられた排気ガス温度を測定する温度センサーと、還元剤導入装置と、温度センサーからの信号に基づいてプラズマ発生装置を制御する制御装置を有し、

A. 内燃機関からの排気ガスの温度が、 $\text{NO}_x$ 吸蔵還元型触媒の作用温度未満であるときには、内燃機関からの排気ガスがリーンの状態では還元剤導入装置から導入された還元剤の存在下に、また、リッチの状態では含有の還元剤の存在下に、 $\text{NO}_x$ 吸蔵還元型触媒及び／又は $\text{NO}_x$ 吸蔵還元型触媒の排気ガス上流側に設けられたプラズマ発生装置において放電させ、プラズマを発生させることにより、 $\text{NO}_x$ 吸蔵還元型触媒に担持された $\text{NO}_x$ 吸蔵成分としての塩基成分及び／又は貴金属の表面近くにプラズマが存在するようにし、リーンの状態では $\text{NO}_x$ 吸蔵還元型触媒に $\text{NO}_x$ を吸着させ、リッチの状態では $\text{NO}_x$ 吸蔵還元型触媒により $\text{NO}_x$ を還元させるようにし、

B. 内燃機関からの排気ガスの温度が、 $\text{NO}_x$ 吸蔵還元型触媒の作用温度以上であるときには、該プラズマ発生装置での放電、プラズマの発生を停止し、 $\text{NO}_x$ 吸蔵還元型触媒により、内燃機関からの排気ガスがリーンの状態では、導入された還元剤の存在下で $\text{NO}_x$ を還元させ、また、リッチの状態では含有の還元剤の存在下でN

NO<sub>x</sub>を還元させる、ことを特徴とする排気ガス浄化装置。」(請求項6)を要旨(発明を特定する事項)とすることにより上記の目的を達成するものである。

【0008】

【発明の実施の形態】以下において本発明を更に詳細に説明する。本発明においては、内燃機関からの排気ガスの温度が、NO<sub>x</sub>吸蔵還元型触媒の作用温度未満であるときには、還元剤の存在下、NO<sub>x</sub>吸蔵還元型触媒及び／又はNO<sub>x</sub>吸蔵還元型触媒の排気ガス上流側に設けられたプラズマ発生装置において放電させ、プラズマを発生させることにより、NO<sub>x</sub>吸蔵還元型触媒に担持されたNO<sub>x</sub>吸蔵成分としての塩基成分及び／又は貴金属の表面近くにプラズマが存在するようにし、NO<sub>x</sub>吸蔵還元型触媒の作用温度以上であるときには、プラズマ発生装置でのプラズマの発生を停止する、ものである。

【0009】本発明において使用される「NO<sub>x</sub>吸蔵還元型触媒」は、NO<sub>x</sub>を吸蔵しうる機能、NO<sub>x</sub>の還元を促進する機能を有するものであれば、特に限定されるものではないが、例えば、NO<sub>x</sub>を吸蔵する機能を有する成分として塩基性成分を、また、NO<sub>x</sub>の還元を促進する機能を有する成分として貴金属を担持した触媒が使用される。NO<sub>x</sub>を吸蔵する機能を有する成分である塩基性成分としては、リチウム、カリウム、ナトリウム、セシウムからなるアルカリ金属、カルシウム、マグネシウム、バリウム、ストロンチウムからなるアルカリ土類金属、ランタン、イットリウム、セリウムからなる希土類元素等が挙げられ、それらの一つ又は二つ以上が選択して使用される。

【0010】前記アルカリ金属、アルカリ土類金属、希土類元素の少なくとも一つの担持量は、1～90重量%、好ましくは、5～50重量%である。アルカリ金属、アルカリ土類金属、希土類元素の少なくとも一つの担持量が、1重量%未満であるときには、触媒表面にNO<sub>x</sub>が十分に吸着されないという問題が生じ、また、アルカリ金属、アルカリ土類金属、希土類元素の少なくとも一つの担持量が、90重量%を超えるときには、触媒表面積の低下という問題が生じる。

【0011】担体にアルカリ金属、アルカリ土類金属、希土類元素の少なくとも一つを担持させる方法としては、特に限定されるものではないが、例えば、アルカリ金属、アルカリ土類金属、希土類元素の塩を少なくとも一つを溶解した溶液に担体を浸漬し、担体にアルカリ金属、アルカリ土類金属、希土類元素の少なくとも一つの化合物を担持し、乾燥後に焼成する方法などがある。この場合、アルカリ金属、アルカリ土類金属、希土類元素は、担体にアルカリ金属、アルカリ土類金属、希土類元素の塩又は酸化物の形で担持される。また、担体としてゼオライトを使用する場合には、イオン交換法によってアルカリ金属、アルカリ土類金属、希土類元素の少なくとも一つを導入することもできる。即ち、イオン交換ゼ

オライトは、例えば、アンモニア型のゼオライトを所定量の前記金属塩を含む水溶液に浸漬し、水洗することにより得ることができる。このときイオン交換されるアルカリ金属、アルカリ土類金属、希土類元素の少なくとも一つの金属の量は、イオン交換率1～150%、好ましくは、5～110%であり、イオン交換されるアルカリ金属、アルカリ土類金属、希土類元素の少なくとも一つの金属の量が、1%未満であるときには、触媒表面にNO<sub>x</sub>が十分に吸着されないという問題が生じ、また、イオン交換されるアルカリ金属、アルカリ土類金属、希土類元素の少なくとも一つの金属の量が、150%を超えるような量であるときには、触媒表面積の低下という問題が生じる。

【0012】また、NO<sub>x</sub>の還元を促進する機能を有する成分である貴金属としては、白金、パラジウム、ロジウム、イリジウム、ルテニウム等が挙げられ、それらの一つ又は二つ以上が選択して使用される。担体に担持される貴金属の量は、0.1～50重量%であり、好ましくは、1～20重量%である。担体に担持される貴金属の量が、0.1重量%未満であるときには、NO<sub>x</sub>の分解能が低下するという問題が生じ、また、担体に担持される貴金属の量が、50重量%を超えるような量であるときには、触媒コスト上昇という問題が生じる。

【0013】本発明において、塩基性成分と貴金属を担持するために使用される担体としては、公知のNO<sub>x</sub>吸蔵還元型触媒に使用されているものであれば使用することができる。例えば、塩基性成分と貴金属を担持する担体としては、アルミナ、シリカ、ゼオライト、シリカ・アルミナ、チタニア、ジルコニア等を挙げることができる。

【0014】本発明において使用される還元剤としては、この種排気ガス浄化方法において還元剤として使用されているものであれば、特に限定されるものではないが、例えば、ヘキサン、ヘプタン、ブタン、プロパン、軽油、灯油、ガソリン等が挙げられ、それらの一つ又は二つ以上が選択して使用される。還元剤は、内燃機関の気筒及び／又はプラズマ発生装置の排気ガス上流側(以下、単に「上流側」という)において導入される。排気ガスがリーン状態にあるときの還元剤の導入量は、内燃機関からの排気ガスの温度が、NO<sub>x</sub>吸蔵還元型触媒の作用温度未満であるときには、50～1000ppmCとなる量が好ましく、内燃機関からの排気ガスの温度が、NO<sub>x</sub>吸蔵還元型触媒の作用温度以上であるときには、0～50ppmCとなる量が好ましい。

【0015】本発明におけるプラズマ発生手段は、この種排気ガス浄化方法において行なわれているプラズマ発生手段であれば、特に限定されるものではないが、例えば、コロナ放電、パルスストリーマ放電、充填層バリア放電、無声放電、沿面放電等によって行なわれる。ここにおいて、発生された「プラズマ」とは、「ガスの存在

下で放電を生じ、ガスの少なくとも一部が励起状態にあるか及び／またはガスの少なくとも一部がラジカル化された状態にあるか及び／またはガスの少なくとも一部がイオン化された状態にあること」を表わしたものである。プラズマの発生は、プラズマ発生装置の上流側及び／又は $\text{NO}_x$  吸蔵還元型触媒内部及び／又は $\text{NO}_x$  吸蔵還元型触媒下流側、好ましくは、上流側に設けられた排気ガス温度を測定する温度センサーからの信号によって制御される。即ち、内燃機関からの排気ガスの温度が、 $\text{NO}_x$  吸蔵還元型触媒の作用温度未満であるときには、プラズマ発生装置の電極間に電圧が印加され、また、内燃機関からの排気ガスの温度が、 $\text{NO}_x$  吸蔵還元型触媒の作用温度以上であるときには、プラズマ発生装置の電極間に電圧が印加されないように、温度センサーからの信号によって制御される。また、本発明におけるプラズマの発生は、内燃機関から排出された排気ガスがリーン状態のときには、例えば、 $1 \sim 100 \text{KV}$ 、 $1 \text{Hz} \sim 1 \text{MHz}$  の電圧を、内燃機関から排出された排気ガスがリッチ状態のときには、例えば、 $5 \sim 30 \text{KV}$ 、 $10 \text{Hz} \sim 50 \text{kHz}$  の電圧を電極間に印加して放電を発生させることにより行なわれる。

【0016】以下において、本発明の実施の形態を、図面を参照して詳細に説明する。図1～4は、本発明に係る排気ガス浄化装置の実施の形態を示す概略図であり、図5は、プラズマ発生制御ルーチンのフローチャートである。

【0017】（第1の実施の形態）第1の実施の形態の排気ガス浄化装置は、図1に示すように、排気管11内に設けられた、導電性の材料で円板状に成形されたメッシュ状のものであって、排気ガスが自由に通過できるような電極13、14と、その電極13、14間に配置された $\text{NO}_x$  吸蔵還元型触媒12と、電極13の上流側に設けられた温度センサー16と、排気管11外に設けられ、電極13、14と接続された高圧電源15と、温度センサー16からの信号からの信号により高圧電源15を制御する制御装置17とを有する。還元剤導入装置は、還元剤が内燃機関の気筒及び／又は電極13、14の上流側において導入されるように設けられる。内燃機関（エンジン）の稼動によって内燃機関から排出された排気ガスが、排気管11の一端から、矢印で示された方向に流れ、温度センサー16に到達したときにその排気ガス温度が測定され、その排気ガスの温度が、 $\text{NO}_x$  吸蔵還元型触媒12の作用温度未満であるときには、図5のフローチャートに示されているように、その旨の信号が制御装置17に送られ、高圧電源15はONとなって電極13、14間に高圧電圧が印加されて放電が生じ、内燃機関から排出された排気ガスがリーン状態にあるときに還元剤導入装置から導入された還元剤の存在下にプラズマ状態が発生し、発生したプラズマが $\text{NO}_x$  吸蔵還元型触媒12に担持された塩基成分及び／又は貴

金属の表面と接触する状態となり、 $\text{NO}_x$  吸蔵還元型触媒12表面に $\text{NO}_x$  が吸着される。そして、内燃機関から排出された排気ガスがリッチ状態になったときには、温度センサー16からの信号が制御装置17からの信号の基となり、高圧電源15はONの状態で電極13、14間に高圧電圧が引き続き印加されて放電が継続され、内燃機関から排出された排気ガスがリッチ状態にあるために存在する還元剤の存在下にプラズマ状態が発生し、発生したプラズマが $\text{NO}_x$  吸蔵還元型触媒12に担持された塩基成分及び／又は貴金属の表面と接触する状態となり、 $\text{NO}_x$  吸蔵還元型触媒12表面で $\text{NO}_x$  が良好に還元される。また、内燃機関から排出された排気ガスの温度が、 $\text{NO}_x$  吸蔵還元型触媒12の作用温度以上であるときには、温度センサー16からの信号に基づく制御装置17からの信号により、電極13、14間には電圧が印加されず、放電、プラズマの発生は停止されるが、この状態では、 $\text{NO}_x$  吸蔵還元型触媒12により、内燃機関から排出された排気ガスがリーンの状態では、導入された還元剤の存在下で $\text{NO}_x$  が還元され、また、リッチの状態では、含有の還元剤の存在下で $\text{NO}_x$  が還元されることになる。このようにして、いずれの状態においても、排気ガスの良好な浄化処理が施されることになると同時に、放電エネルギーの節約にもなる。

【0018】（第2の実施の形態）また、第2の実施の形態の排気ガス浄化装置は、図2に示すように、排気管21内に設けられた $\text{NO}_x$  吸蔵還元型触媒22と、 $\text{NO}_x$  吸蔵還元型触媒22より上流側で排気管21の外周に設けられた円筒状の電極23と、排気管21の中心部分に設けられた棒状の電極24と、電極23、24の上流側に設けられた温度センサー26と、排気管21外に設けられ、電極23、24と接続された高圧電源25と、温度センサー26からの信号により高圧電源25を制御する制御装置27とを有する。還元剤導入装置は、還元剤が内燃機関の気筒及び／又は電極13、14の上流側において導入されるように設けられる。この排気ガス浄化装置を使用した排気ガスの浄化処理は、上記第1の実施の形態における場合と同様である。

【0019】（第3の実施の形態）また、第3の実施の形態の排気ガス浄化装置は、図3に示すように、排気管31内に設けられた $\text{NO}_x$  吸蔵還元型触媒32と、 $\text{NO}_x$  吸蔵還元型触媒32より上流側に設けられた、導電性の材料で円板状に成形されたメッシュ状のものであって、処理ガスが自由に通過できるような一対の電極33、34と、その電極33、34間に配置されたアルミナなどの誘電体38と、電極33の上流側に設けられた温度センサー36と、排気管31外に設けられ、電極33、34と接続された高圧電源35と、温度センサー36からの信号により高圧電源35を制御する制御装置37とを有する。還元剤導入装置は、還元剤が内燃機関の気筒及び／又は電極13、14の上流側において導入さ



れるように設けられる。この排気ガス浄化装置を使用した排気ガスの浄化処理は、上記第1の実施の形態における場合と同様である。

【0020】（第4の実施の形態）また、第4の実施の形態の排気ガス浄化装置は、図4に示すように、排気管41内に設けられた $\text{NO}_x$ 吸蔵還元型触媒42と、 $\text{NO}_x$ 吸蔵還元型触媒42が配置されている位置で、排気管41の外周に設けられた円筒状の電極43と、 $\text{NO}_x$ 吸蔵還元型触媒42の中心部分（排気管41の中心部分）に設けられた棒状の電極44と、電極43、44の上流側に設けられた温度センサー46と、排気管41外に設けられ、電極43、44と接続された高圧電源45と、温度センサー46からの信号により高圧電源45を制御する制御装置47とを有する。還元剤導入装置は、還元剤が内燃機関の気筒及び／又は電極13、14の上流側において導入されるように設けられる。この排気ガス浄化装置を使用した排気ガスの浄化処理は、上記第1の実施の形態における場合と同様である。

【0021】上記のようにして、排気ガスの温度が、 $\text{NO}_x$ 吸蔵還元型触媒の作用温度未満であるときには、還元剤（HC）含有の排気ガス雰囲気中でプラズマを発生させ、 $\text{NO}_x$ 吸蔵還元型触媒に担持された $\text{NO}_x$ 吸蔵成分としての塩基成分及び／又は貴金属の表面近くにプラズマが存在するようにすると、排気ガスがリーンの状態であるときには、排気ガス中の $\text{NO}_x$ は還元剤（HC）共存下で $\text{NO}_2$ に酸化され吸着が促進され、また、排気ガスがリッチの状態であるときには、存在するHC等がラジカル、イオン化されることにより活性化し $\text{NO}_x$ の還元が促進される。このようにして、排気ガスが低温の時から $\text{NO}_x$ の吸蔵及び還元が起り、 $\text{NO}_x$ が効果的に浄化処理される。また、排気ガスの温度が、 $\text{NO}_x$ 吸蔵還元型触媒の作用温度以上であるときには、放電を停止するために投入エネルギーが少なくてすむという効果がある。

【0022】

【実施例】次に、本発明の実施例を比較例と共に挙げ、本発明を具体的に説明するが、本発明は、以下の実施例によって限定されるものではない。

【0023】【実施例1】図1に示すような、内径寸法が20mmの円筒上のパイプ内に、アルミナ担体に貴金属としてPtを担体120g当たり2g、塩基成分としてBaを0.2mol担持させた $\text{NO}_x$ 吸蔵還元型触媒を2cc配置し、その $\text{NO}_x$ 吸蔵還元型触媒の両端に一對の電極を設け、円筒上のパイプの一端から、排気ガスがリーンの状態である場合のモデルガスとして、 $\text{NO}$ :230ppm、 $\text{C}_3\text{H}_8$ :500ppmC、 $\text{CO}$ :150ppm、 $\text{H}_2\text{O}$ :5%、 $\text{CO}_2$ :6.7%、 $\text{O}_2$ :10%、 $\text{N}_2$ :バランスの組成を有するガスを1分、排気ガスがリッチの状態である場合のモデルガスとして、 $\text{C}_3\text{H}_8$ :300ppmC、 $\text{CO}$ :500ppm、 $\text{H}_2\text{O}$ :5

%、 $\text{CO}_2$ :6.7%、 $\text{N}_2$ :バランスの組成を有するガスを10秒、交互に $\text{SV}=60,000/\text{hr}$ で流し、反応管を加熱してモデルガス温度を100~500℃間を20℃/minの速度で昇温し、9KV、25kHz ACの交流電圧を印加し、放電を行って排気モデルガスの $\text{NO}_x$ 浄化処理を行なった。その際、排気ガスモデルガスの温度が、400℃以上となった時点で放電を止めた。

【0024】【実施例2】塩基成分としてKを0.2mol担持させたこと以外は、実施例1におけると同様にして $\text{NO}_x$ 浄化処理を行った。

【0025】【実施例3】塩基成分としてLaを0.2mol担持させたこと以外は、実施例1におけると同様にして $\text{NO}_x$ 浄化処理を行った。

【0026】【比較例1】放電無しとしたこと以外は、実施例1におけると同様にして $\text{NO}_x$ 浄化処理を行った。

【0027】【比較例2】放電無しとしたこと以外は、実施例2におけると同様にして $\text{NO}_x$ 浄化処理を行った。

【0028】【比較例3】放電無しとしたこと以外は、実施例3におけると同様にして $\text{NO}_x$ 浄化処理を行った。

【0029】図6は、上記の実施例及び比較例における各入り口温度での $\text{NO}_x$ 浄化率を示すグラフである。このグラフより、本発明に係る排気ガス浄化方法である実施例1~3は、比較例1~3に比して、エンジン始動時のような低温部において一段と優れた $\text{NO}_x$ 浄化効果を奏することが明らかである。

【0030】

【発明の効果】本発明は、以上詳記したとおり、内燃機関からの排気ガスの温度が、 $\text{NO}_x$ 吸蔵還元型触媒の作用温度未満であるときには、還元剤の存在下、 $\text{NO}_x$ 吸蔵還元型触媒及び／又は $\text{NO}_x$ 吸蔵還元型触媒の排気ガス上流側に設けられたプラズマ発生装置において放電させ、プラズマを発生させ、リーンの状態では $\text{NO}_x$ 吸蔵還元型触媒に $\text{NO}_x$ を吸着させ、リッチの状態では $\text{NO}_x$ 吸蔵還元型触媒により $\text{NO}_x$ を還元させるようにし、また、内燃機関からの排気ガスの温度が、 $\text{NO}_x$ 吸蔵還元型触媒の作用温度以上であるときには、該プラズマ発生装置での放電、プラズマの発生を停止し、 $\text{NO}_x$ 吸蔵還元型触媒により、リーンの状態では導入された還元剤の存在下で $\text{NO}_x$ を還元させ、また、リッチの状態では含有の還元剤の存在下で $\text{NO}_x$ を還元させることにより、エンジン始動時のような低温部において一段と優れた $\text{NO}_x$ 浄化効果を奏するとともに、放電のためのエネルギーを少なくすることができるといった優れた効果を奏する。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係る排気ガス浄化装置の第1の実施の



形態を示す概略図である。

【図2】本発明に係る排気ガス浄化装置の第2の実施の形態を示す概略図である。

【図3】本発明に係る排気ガス浄化装置の第3の実施の形態を示す概略図である。

【図4】本発明に係る排気ガス浄化装置の第4の実施の形態を示す概略図である。

【図5】本発明におけるプラズマ発生制御ルーチンのフローチャートである。

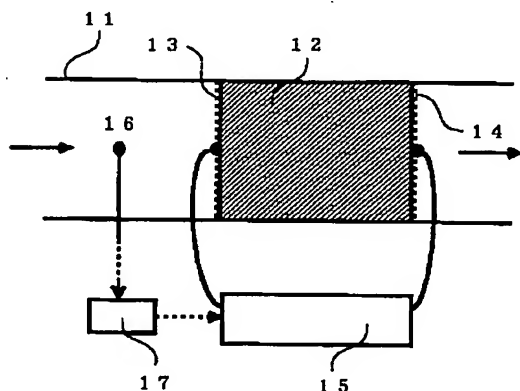
【図6】本発明の実施例及び比較例の $\text{NO}_x$  浄化率を示

すグラフである。

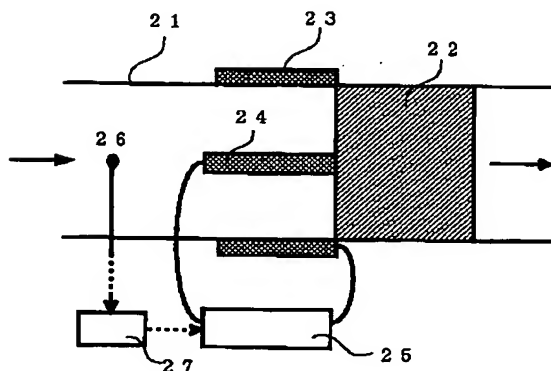
【符号の説明】

- |                |                       |
|----------------|-----------------------|
| 11, 21, 31, 41 | 排気管                   |
| 12, 22, 32, 42 | $\text{NO}_x$ 吸蔵還元型触媒 |
| 13, 23, 33, 43 | 電極                    |
| 14, 24, 34, 44 | 電極                    |
| 15, 25, 35, 45 | 高圧電源                  |
| 16, 26, 36, 46 | 温度センサー                |
| 17, 27, 37, 47 | 制御装置                  |
| 38             | 誘電体                   |

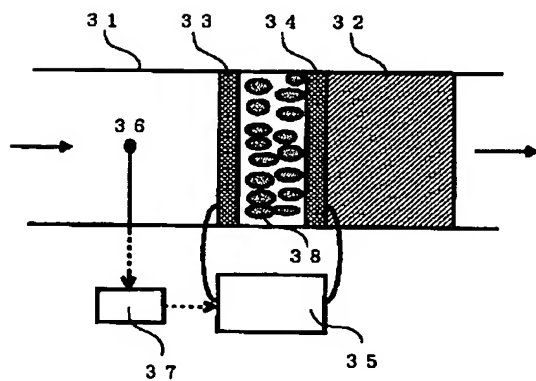
【図1】



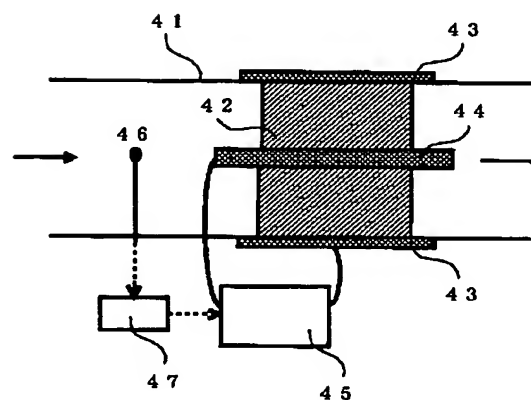
【図2】



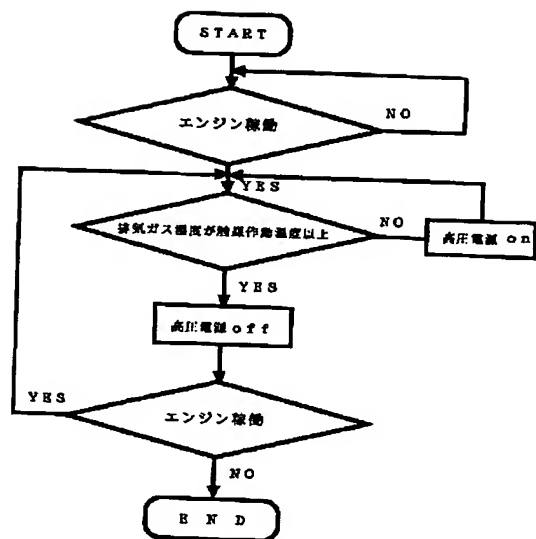
【図3】



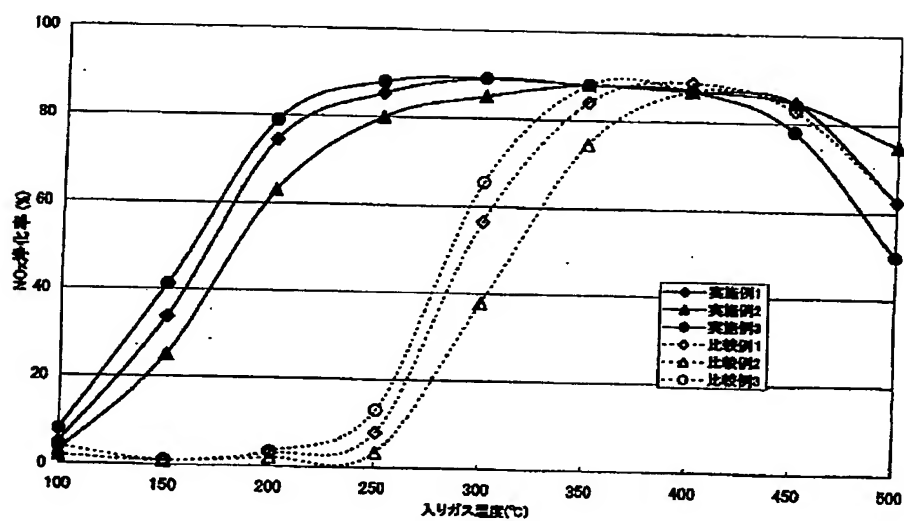
【図4】



【図5】



【図6】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>

F01N 3/20  
F01N 3/24

識別記号

ZAB

FI

F01N 3/24  
B01D 53/36

テーマコード (参考)

ZABA  
101B  
102B  
102H

Fターム(参考) 3G091 AA02 AA12 AA17 AA18 AB06  
AB14 BA03 BA14 BA32 BA39  
CA18 CB02 DB10 EA17 FA02  
FA04 FB02 FB10 FB12 FC04  
FC07 GB02Y GB03Y GB04Y  
GB05W GB06W GB07W GB11Y  
HA07 HA18 HA36  
4D048 AA06 AB02 AB06 AC02 BA03X  
BA14X BA15X BA18X BA30X  
BA41X BB02 CA01 CC38  
DA01 DA02 DA06 DA20 EA03  
EA04  
4G069 AA03 BA01B BB02A BB02B  
BB04A BB04B BC01A BC02A  
BC03A BC03B BC04A BC06A  
BC08A BC09A BC10A BC12A  
BC13A BC13B BC38A BC40A  
BC42A BC42B BC43A BC70A  
BC71A BC72A BC74A BC75A  
BC75B CA03 CA08 CA13  
DA06 EA18

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**